

## **WO0250926**

**Publication Title:**

Organic semiconductor, production method therefor and the use thereof

**Abstract:**

A novel class of organic semiconductor with a high charge carrier mobility by high regio-regularity. The regio-regularity is produced by the production of the polymer, starting from an AB elimination of the monomers.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. Juni 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/50926 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01L 51/30**,  
C08G 61/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/04743

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. Dezember 2001 (17.12.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 63 721.3 20. Dezember 2000 (20.12.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**  
[DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).  
**MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Str.  
250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GILES, Mark**  
[GB/GB]; 17 Locksley Court, 24-26 Archers Road,  
Southampton, Hampshire SO15 2LE (GB). **ROST, Henning**  
[DE/DE]; Heinrich-Kirchner-Str. 24, 91056 Erlangen  
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **SIEMENS AKTIENGE-  
SELLSCHAFT**; Postfach 22 16 34, 80506 München  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die  
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO-Patent  
(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF,  
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die  
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO-Patent  
(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF,  
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG)

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 02/50926 A2

(54) Title: ORGANIC SEMICONDUCTOR, PRODUCTION METHOD THEREFOR AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ORGANISCHER HALBLEITER, HERSTELLUNGSVERFAHREN DAZU UND VERWENDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a novel class of organic semiconductor with a high charge carrier mobility by means of high regio-regularity. Said regio-regularity is produced by the production of the polymer, starting from an AB elimination of the monomers.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine neue Klasse organischer Halbleiter mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit durch hohe Regioregularität. Die Regioregularität wird durch die Herstellung des Polymers, ausgehend von einer AB-Eliminierung der Monomeren bewirkt.



**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Beschreibung

Organischer Halbleiter, Herstellungsverfahren dazu und Verwendungen

5

Die Erfindung betrifft eine neue Klasse organischer Halbleiter mit hoher Regioregularität.

10

Zur Herstellung eines organischen Dünnschicht-Transistors oder eines organischen Feld-Effekt-Transistors (OFET) nimmt man organisches halbleitendes Material, das sich zum einen leicht als Film aufbringen und verarbeiten lässt und zum anderen eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit zeigt.

15

Bekannt ist ein organisches Material, das bereits eine zufriedenstellend hohe Ladungsträgerbeweglichkeit von  $0,22\text{cm}^2/\text{Vs}$  besitzt, das Poly(2,5-thienylenvinyl) „PTV“.

20

Dieses Material kann allerdings nur über einen aufwendigen Precursor-Prozess hergestellt werden und ist selbst unlöslich, unschmelzbar und damit nicht verarbeitbar. Dieses Material ist also teuer und zur Herstellung von Dünnschichtfilmen nicht geeignet. Es muss in situ auf dem Substrat hergestellt werden.

25

Deshalb wurden schon früh Versuche gestartet andere Polythiophene mit gleicher Ladungsträgerbeweglichkeit aber besserer Verarbeitbarkeit herzustellen (A.Assadi, C.Svensson, M. Willander and O.Inganäs „Field effect mobility of poly(3-hexylthiophene)“ Appl. Phys. Lett. 53(3):195-7, 1988). Insbesondere zeigten die 3-Alkylsubstituierten Thiophene eine bessere Verarbeitbarkeit.

30

Die 3-Alkyl-Substituenten des Thiophens können in eine Polymer-Kette mit zwei verschiedenen Orientierungen eingebaut werden: Zum einen gibt es die Kopf-Schwanz-Verknüpfung (head-tail, HT) und zum anderen die Kopf-Kopf-Verknüpfung (head-head, HH). Regioregular heißt in diesem Zusammenhang, dass

35

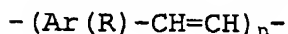
nur eine der Verknüpfungsarten (HH oder HT) realisiert wird. Eine hohe Regioregularität bewirkt auch eine gute Ladungsträgerbeweglichkeit. Die höchsten Beweglichkeiten, die in solchen Filmen bislang gemessen wurden betragen ca. 0,015-

5 0,045 cm<sup>2</sup>/Vs (Z.Bao, A.Dodabalapur and A.J.Lovinger. „Soluble and processible regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility“ Appl. Phys. Lett. 69(26):4108-10, 1996).

10 Die kommerziell erhältlichen 3-Alkyl-substituierten Thiophene besitzen eine Regioregularität von ca 98 % und damit keine perfekte Ordnung. Zur Erzielung einer höheren Ladungsträgerbeweglichkeit im Polymer wird jedoch angestrebt, dass eine Regioregularität von 100% gegeben ist.

15 Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein organisches Material zur Verfügung zu stellen, das hohe Regioregularität hat, ein Herstellungsverfahren zur Produktion dieses Materials anzugeben und schließlich noch bevorzugte Verwendungen des Materials anzugeben.  
20

Gegenstand der Erfindung ist ein Polyarylenvinylen (PAV) der allgemeinen Formel I



25 in der

Ar für eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen steht und (R) bedeutet, dass Ar einen oder mehrere Substituenten R haben kann, die gleich oder verschieden sein können und eine Phenyl- oder Phenyloxygruppe oder eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis  
30 25 C-Atomen darstellen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR<sup>1</sup>-, -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)<sup>+</sup>A<sup>-</sup>, -O-COO-, -NR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>1</sup>- oder -CONR<sup>4</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, CN, Cl, Br, J  
35 oder eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome ersetzt sein können, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei

$R^1, R^2, R^3, R^4$  gleich oder verschieden sind und für aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 25 C-Atomen oder auch H stehen und

$A^-$  ein einfach geladenes Anion bedeutet,

- 5 wobei das PAV eine Regioregularität von mehr als 98 %, insbesondere 99 % oder mehr, bevorzugt 99,5 % oder mehr besonders bevorzugt 100 % in der Kettenverknüpfung hat.

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Polyarylenvinylens (PAV) mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit, insbesondere von  $10^{-4}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  oder höher, bevorzugt  $10^{-3}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  oder höher, besonders bevorzugt  $10^{-2}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  oder höher, bei dem über eine AB-Eliminierung eine mehr als 98%, insbesondere 100 % regioregulare Verknüpfung der Monomeren erzielt wird. Insbesondere steht für A eine Formaldehydgruppe  $-\text{CH}=\text{O}$  und für B eine der Gruppen  $-\text{CH}_2\text{PPh}_3]^+\text{Cl}^-$ ,  $-\text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$  oder  $(-\text{CH}_3)$ , die im Rahmen einer Vernetzungskondensationsreaktion regioregular miteinander abreagieren. Schließlich sind noch verschiedene Verwendungen des halbleitenden Materials beispielsweise für organische Leuchtdioden, Photozellen, Feldemissionsanzeigen oder Sensoren, und eine integrierte Schaltung auf Basis organischen Materials Gegenstand der Erfindung.

- 25 Bevorzugt wird ein Verfahren angewendet, dass zu einer regioregularen HT(head-tail) Verknüpfung der Monomeren führt.

Die Polymere weisen im allgemeinen zwischen 2 und 15000 Monomereinheiten, vorzugsweise 10 bis 7500 besonders bevorzugt 100 bis 5000 und ganz bevorzugt zwischen 250 und 2000 Monomereinheiten auf, die zu 98% oder mehr regioregular verknüpft sind. Diese Werte werden vorzugsweise so gewählt, dass das rheologische und mechanische Verhalten der Polymere und der daraus hergestellten Filme optimiert ist.

35

Die Bildung des Polymers aus gleichen oder ungleichen Monomereinheiten richtet sich je nach Bedarf und kann durch die

Zugabe verschiedener Monomereinheiten während der Herstellung gesteuert werden. So entstehen dann Copolymere, das heißt Polymere, die zumindest aus zwei verschiedenen Monomereinheiten aufgebaut sind.

5

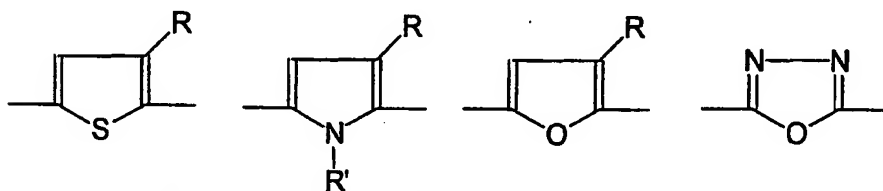
Bevorzugt sind Monomereinheiten

in der Art folgende Bedeutung annimmt:

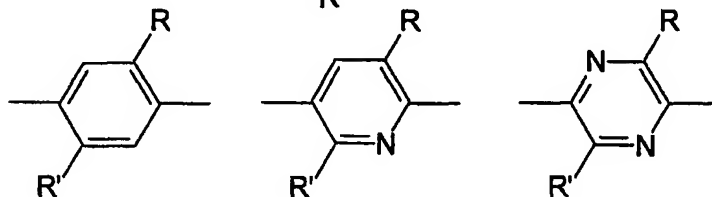
10

**Ar:**

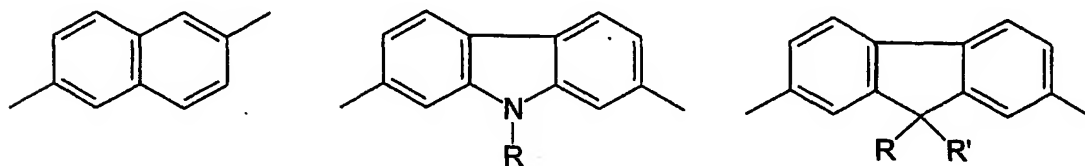
15



20



25



wobei

R, R' gleich oder verschieden sein können und Phenyl- oder eine Phenaloxygruppe oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 25 C-Atomen darstellen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR<sup>1</sup>-, -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)<sup>+</sup>A<sup>-</sup>, -O-COO-, -NR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>1</sup>- oder -CONR<sup>4</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, CN, Cl, Br, J oder eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, ersetzt sein können; wobei

35

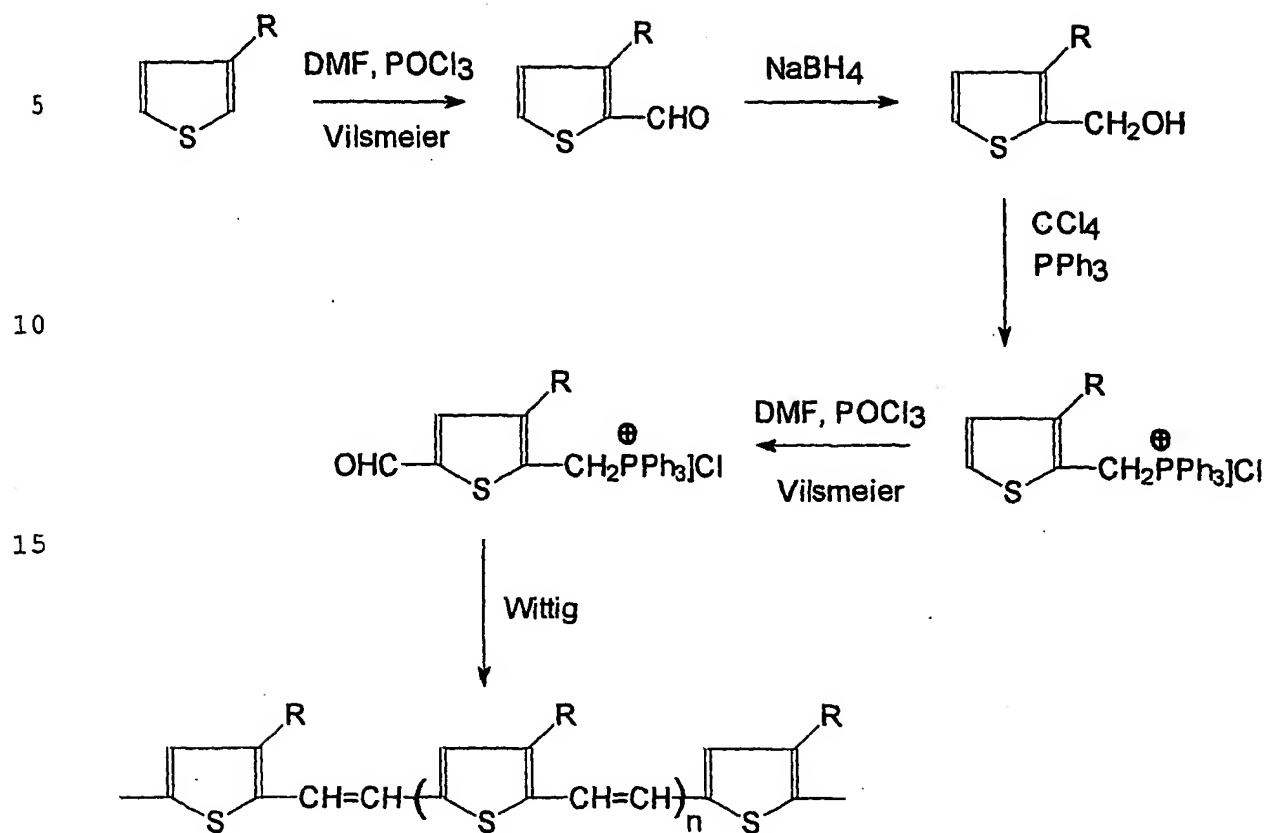
$R^1, R^2, R^3, R^4$  gleich oder verschieden sind und für aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 25 C-Atomen oder auch H stehen.

- 5 Besonders bevorzugt wird als Ar ein 3-Alkyl-substituiertes Thiophen eingesetzt, wobei durch die Methode der Carbonylolefinierung ein Poly(3-alkyl-2,5-thienylen-vinylene) (PTV) entsteht.
- 10 Bevorzugt wird als R eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 6 bis 24 C-Atomen eingesetzt.

Im folgenden wird das Verfahren zur mehr als 98 % regioregularen Verknüpfung durch die Methode der Carbonylolefinierung  
15 anhand eines Beispiels näher erläutert:

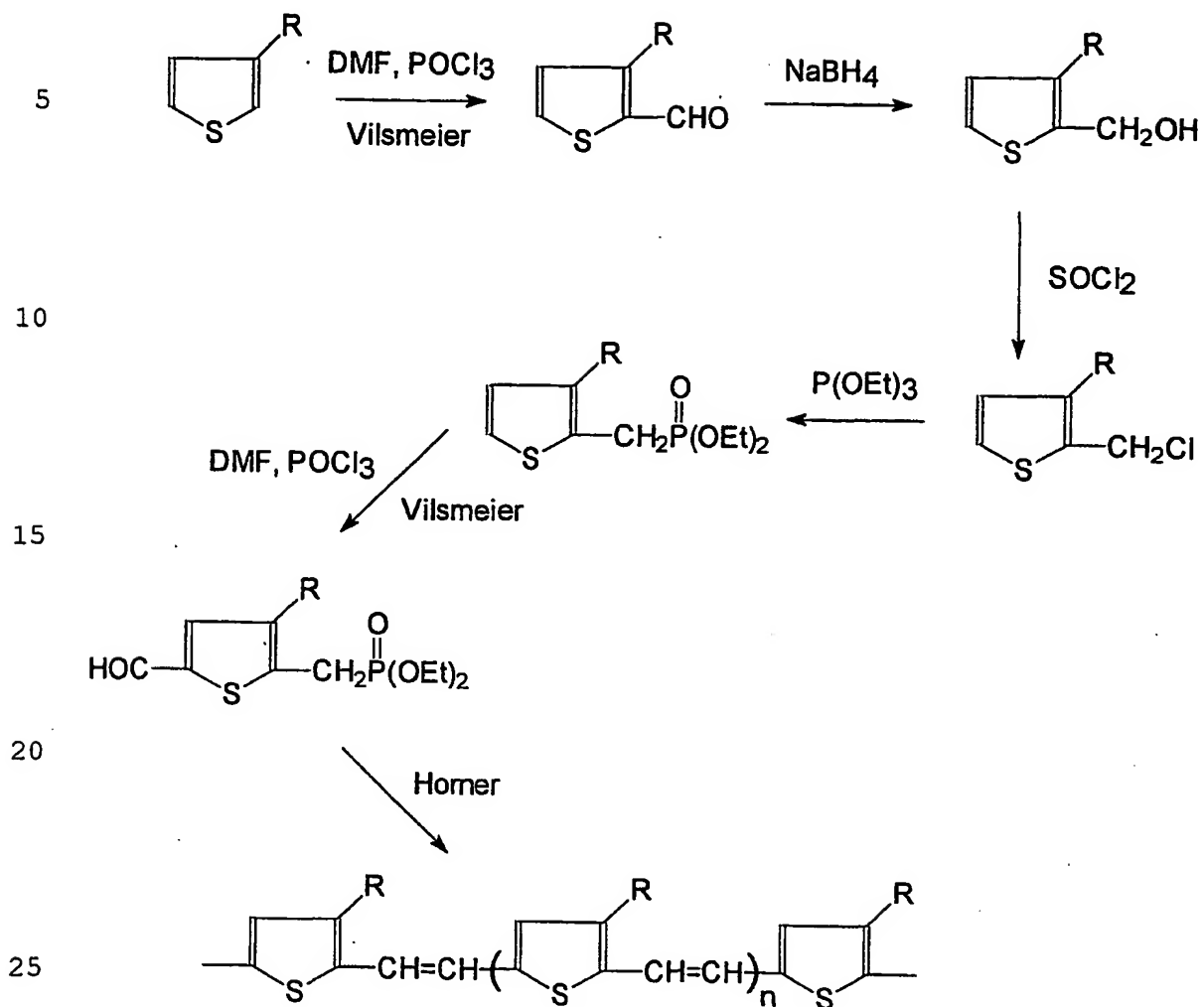


Synthesemöglichkeit I:



100% regioregular Poly(3-alkyl-2,5-thienylene-vinylene) (PTV)

## Synthesemöglichkeit II:



## 100% regioregular Poly(3-alkyl-2,5-thienylene-vinylene) (PTV)

wobei R die oben angegebene Bedeutung hat.

Die Polymere werden bevorzugt als organische Halbleiter eingesetzt, insbesondere bevorzugt als Funktionsschicht z.B. einer integrierten Schaltung, einer organischen Diode, einer Photozelle, Feldemissionsanzeige oder einem Sensor.

## Patentansprüche

1. Polyarylenvinylen (PAV) der allgemeinen Formel I  
- (Ar(R)-CH=CH)<sub>n</sub>-
- 5 in der  
Ar für eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen steht und  
(R) bedeutet, dass Ar einen oder mehrere Substituenten R ha-  
ben kann, die gleich oder verschieden sein können und eine  
Phenyl- oder Phenyloxygruppe oder eine geradkettige oder ver-  
10 zweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 25  
C-Atomen darstellen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  
CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR<sup>1</sup>-,  
(-NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)<sup>+</sup>A<sup>-</sup>, -O-COO-, -NR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>1</sup>- oder -CONR<sup>4</sup> ersetzt sein  
können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, CN, Cl,  
15 Br, J oder eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome ersetzt sein  
können, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste  
R substituiert sein kann; wobei  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für aliphatische  
oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 25 C-Atomen  
20 oder auch H stehen und  
A<sup>-</sup> ein einfach geladenes Anion bedeutet,  
wobei das PAV eine Regioregularität von mehr als 98 %, in der  
Kettenverknüpfung hat.
- 25 2. Polyarylenvinylen (PAV) nach Anspruch 1, bei dem zwischen 2  
und 15000 Monomereinheiten regioregular verknüpft sind.
3. Polyarylenvinylen (PAV) nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
das aus zumindest zwei verschiedenen Monomereinheiten aufge-  
30 baut ist.
4. Verfahren zur Herstellung eines Polyarylenvinylens (PAV)  
mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit bei dem über eine AB-  
Eliminierung eine mehr als 98 % regioregulare Verknüpfung der  
35 Monomeren erzielt wird,

wobei A und B für zwei funktionelle organische Reste an einem Aromaten stehen, die in einer Kondensationsreaktion eine regioregulare Verknüpfung der betroffenen Monomeren bewirken.

- 5 5 Verfahren nach Anspruch 4, wobei A für  $-\text{CH}=\text{O}$  und B für  $-\text{CH}_2\text{PPh}_3]^+\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ) oder  $-\text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$  steht, die im Rahmen einer Kondensationsreaktion von Monomeren regioregular miteinander abreagieren.
- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, bei dem eine regioregulare HT(head-tail) Verknüpfung der Monomeren entsteht.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, bei dem durch Zugabe verschiedener Monomereinheiten während der Herstellung Copolymere entstehen.
- 20 8. Polyarylenvinyl hergestellt durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7.
9. Integrierte Schaltung, organische Leuchtdiode, Photozelle, Feldemissionsanzeige oder Sensor enthaltend ein Polyarylenvinyl nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 8.
- 25 10. Integrierte Schaltung auf der Basis organischen Materials, bei der ein Funktionspolymer ein mehr als 98 % regioregulares organisches Polymer aus Monomereinheiten der allgemeinen Formel I ist.